

Г. С. Бокун, доц., канд. физ.-мат. наук;
 В. С. Вихренко, проф., докт. физ.-мат. наук;
 И. И. Наркевич, проф., д-р физ.-мат. наук (БГТУ, Минск)

**ПРИМЕНЕНИЕ ВАРИАЦИОННЫХ МЕТОДОВ
 ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНЫХ
 И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
 НАНОЧАСТИЦ**

Для изучения атомных систем небольшого размера (кластеров) используются разные подходы, в частности, широко применяется концепция, основанная на анализе поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [1], которая дополняется методами молекулярной динамики (МД) и термодинамики. С помощью ППЭ фактически изучаются возможные трансформации и конфигурационные переходы в кластерах при нулевых температурах, что с неизбежностью требует привлечения других методов исследования при ненулевых температурах.

В настоящей работе развивается статистический подход, который позволяет получить явное выражение для функционала свободной энергии наночастиц и на его основе изучать их свойства при ненулевых температурах. Для описания наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, можно в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [2] реализовать учет неоднородности структуры, связанной с неоднородным распределением средних чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i ($i = 1, 2, \dots, M$) метода условных распределений Л. А. Ротта [3], форма и размеры которых претерпевают изменения по мере приближения к поверхности наночастиц (имеет место релаксация решетки в кристаллических наночастицах). Двухуровневое описание в данном случае состоит в применении модифицированного метода условных коррелятивных функций F_{11} -приближения, определенных на множестве наиболее вероятных, но не на всех возможных состояниях конденсированной системы из N молекул в объеме V . В этом приближении конфигурационный интеграл системы имеет следующий вид:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \sum_{\text{в.в.п.}} \int_{\omega_1} \dots \int_{\omega_i} \dots \int_{\omega_1} \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j}^N \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right\} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_i \dots d\mathbf{q}_N. \quad (1)$$

Здесь $\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$ – межмолекулярный потенциал, $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура, $V = \sum_{i=1}^M \omega_i$ – объем всей термодинамической систе-

мы, который разделен на M ячеек объемами ω_i ($i = 1, 2, \dots, M$; M – общее число ячеек).

В используемом здесь F_{11} -приближении каждая из ячеек системы может быть пустой либо занятой только одной частицей. Суммирование в (1) выполняется по всем возможным перестановкам (в.в.п.) N частиц по M ячейкам, при условии, что средние числа заполнения n_i всех ячеек заданы и фактически определяют дискретное поле неоднородного распределения частиц по ячейкам. При этом должно выполняться следующее условие нормировки:

$$\sum_{i=1}^M n_i = N. \quad (2)$$

Для вычисления конфигурационного интеграла (1) ранее использовалась бесконечная цепочка интегродифференциальных уравнений для условных коррелятивных функций, которая, как правило, обрывалась на первом ее уравнении, и решалась замкнутая система интегральных уравнений для одночастичных потенциалов средних сил $\phi_{ij}(\mathbf{q}_i)$ [2, 3]. В данной работе реализуем другую возможность, которая предполагает разложение конфигурационного интеграла (1) по модифицированным майеровским функциям. Для этого в качестве базисной системы используется не идеальный газ, а конденсированная среда, каждая молекула которой находится в поле, описываемым искомыми одночастичными потенциалами средних сил взаимодействия этой молекулы с молекулами, которые статистически распределены в соседних ячейках.

Для учета наличия в кристаллических системах подсистемы тепловых вакансий, т. е. пустых ячеек, будем рассматривать их как ячейки, занятые фиктивными квазичастицами сорта b , которые не взаимодействуют с реальными молекулами системы (частицами сорта a). В связи с этим будем использовать потенциалы $\phi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu)$, которые описывают взаимодействие частиц сорта μ в ячейке ω_i ($\mu = a, b$) с частицами, распределенными в ячейке с номером j . Гамильтониан такой базисной системы

$$H_N^0 = \sum_{i=1}^M \sum_{\mu=a,b} \sum_{j \neq i}^M \phi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu) \quad (3)$$

позволяет записать окончательное выражение для ее конфигурационного интеграла в следующем виде

$$Q_N^0 = \prod_{\mu=a,b} \prod_{i=1}^M (Q_i^\mu)^{n_i^\mu} / (n_i^\mu)^{n_i^\mu}, \quad (4)$$

$$\text{где } Q_i^\mu = K_i^\mu \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{\mu=a,b} \sum_{j \neq i}^M \phi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu) \right\} d\mathbf{q}_i^\mu. \quad (5)$$

Множитель K_i^μ в формуле (6) учитывает тот факт, что интегрирование по положениям фиктивной частицы в ячейке ω_i , не взаимодействующей с реальными молекулами в других ячейках, дает объем ячейки ω_i , и этот вклад следует исключить, разделив результат интегрирования на ω_i .

Тогда

$$K_i^\mu = 1/[1 + (\omega_i - 1)\delta_{\mu b}], \quad \delta_{\mu b} - \text{символ Кронекера.} \quad (6)$$

Используя гамильтониан (3) базисной системы, перепишем соотношение (1) в форме тождества:

$$Q_N = Q_N^0 \langle \exp\{-\beta(H - H_0)\} \rangle_0. \quad (7)$$

Здесь угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по распределению частиц базисной системы.

Разложив в уравнении (7) экспоненту по майероподобным функциям

$$f_{ij}^{\mu\nu} = \exp\left\{-\beta\left[\Phi\left(\left|\mathbf{q}_i^\mu - \mathbf{q}_j^\nu\right|\right) - \varphi_{ij}\left(\mathbf{q}_i^\mu\right) - \varphi_{ji}\left(\mathbf{q}_j^\nu\right)\right]\right\} - 1, \quad (8)$$

приходим к представлению конфигурационного интеграла в виде:

$$Q_N = Q_N^0 \left[1 + \sum_{i \neq j=1}^M \sum_{\mu, \nu=a,b} n_i^\mu n_j^\nu \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} f_{ij}^{\mu\nu} d\mathbf{q}_i^\mu d\mathbf{q}_j^\nu + \dots\right]. \quad (9)$$

Искомые потенциалы средних сил φ_{ij} , входящие в разложение (9), можем рассматривать как независимые друг от друга функции. При этом конфигурационный интеграл, представленный формулой (9), не должен зависеть от вида базисных функций φ_{ij} . Следовательно, ограничившись, например, выписанными в формуле (9) двумя членами разложения, можно получить уравнение для определения искомых потенциалов φ_{ij} , используя условие экстремальности для Q_N :

$$\delta Q_N / \delta \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu) = 0. \quad (10)$$

В результате варьирования получается замкнутая система интегральных уравнений:

$$\exp\left\{-\beta\varphi_{ij}\left(\mathbf{q}_i^\mu\right)\right\} = \sum_{\nu=a,b} \frac{n_j^\nu}{Q_j^\nu} \int_{\omega_j} \exp\left\{-\beta\left[\Phi\left(\left|\mathbf{q}_i^\mu - \mathbf{q}_j^\nu\right|\right) + \sum_{k \neq i,j}^M \varphi_{jk}\left(\mathbf{q}_j^\nu\right)\right]\right\} d\mathbf{q}_j^\nu. \quad (11)$$

Выполнение условия (10) в форме системы уравнений (11) приводит к тождеству

$$\sum_{v=a,b} n_j^v \int_{\omega_j} f_{ij}^{\mu v} d\mathbf{q}_j^v = 0, \quad (12)$$

которое после подстановки в (9) подтверждает равенство интегралов Q_N и Q_N^0 .

Решение системы уравнений (11) для неоднородной конденсированной среды позволяет найти потенциалы ϕ_{ij}^μ , которые, являясь функциями координат частиц в ячейках, одновременно являются функционалами дискретных полей чисел заполнения n_i^μ и, соответственно, набора параметров ячеек, измененных за счет релаксации решетки вблизи поверхности наночастиц. Равновесные поля всех этих величин можно находить с помощью принципа экстремальности для соответствующих термодинамических функционалов. В простейшем случае, когда имеется поле средних чисел заполнения ячеек и учитывается изменение только их объемов ω_i (без учета изменения их формы), получим систему двух вариационных уравнений:

$$\theta \frac{\partial \ln Q_N}{\partial n_i} + \mu = 0, \quad \theta \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \omega_i} - p = 0. \quad (13)$$

Здесь μ и p – множители Лагранжа, учитывающие сохранение общего числа N молекул однокомпонентной системы и ее объема V :

$$\sum_{i=1}^M n_i^\mu = N_\mu, \quad \mu = a, b; \quad \sum_{i=1}^M \omega_i = V. \quad (14)$$

При численном решении системы уравнений (13) ранее использовался локальный алгоритм ее решения для частного случая, когда объемы всех ячеек можно считать одинаковыми. В общем случае задача сильно усложняется.

Помимо локального алгоритма решения вариационной задачи можно использовать интегральный алгоритм численного решения, который автоматически учитывает сохранение числа частиц N и общего объема V .

Для демонстрации этого подхода рассмотрим систему с одномерной неоднородностью в направлении оси x (L – число ячеек в направлении оси x). Перепишем вариационные уравнения (13), используя определения для локальных значений химического потенциала μ_i и давления p_i . В результате приходим к системе двух уравнений равновесия для определения параметров теории n_i и ω_i :

$$p_i - p = 0, \quad \mu_i - \mu = 0, \quad i = 1, \dots, L. \quad (15)$$

Для решения этой системы введем гипотетические «потоки» для чисел заполнения n_i ячеек объемами ω_i

$$I_{n_i} = D_n(\mu_i - \mu_{i+1}), \quad (16)$$

разность которых определяет изменение чисел заполнения в ячейках:

$$\delta n_i = K_n(I_{n_{i-1}} - I_{n_i}), \quad (17)$$

где D_n – коэффициент диффузии, K_n – коэффициент, значение которого определяет быстроту и сходимость интегрального алгоритма.

Аналогично запишем выражение для «деформационного потока»

$$I_{\omega_i} = D_{\omega}(p_i - p_{i+1}), \quad (18)$$

и, соответственно, изменение объемов ячеек

$$\delta \omega_i = K_{\omega}(I_{\omega_i} - I_{\omega_{i-1}}). \quad (19)$$

Распределения параметров n_i и ω_i , соответствующие равновесному состоянию наночастицы заданного объема и содержащей заданное число частиц, находятся по следующему алгоритму. По некоторым исходным значениям $n_i = N/M = n_0$ и $\omega_i = \omega_j = V/M$ определяются потоки I_{n_i} и I_{ω_i} . Потоки через внешнюю поверхность наночастицы должны при этом оставаться равными нулю (равновесными). Далее по соотношениям (17) и (19) вычисляются изменения δn_i и $\delta \omega_i$, по которым находятся новые значения величин n_i и ω_i . Эти значения используются для нового цикла вычислений, и процедура повторяется, пока не установится равновесное состояние внутри наночастицы, характеризующееся тем, что внешние и внутренние потоки становятся равными нулю.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Берри, Р. С. Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах / Р. С. Берри, В. М. Смирнов // УФН. - Том. 183, №10. - 2013. – С. 1029-1057.
- 2 Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ-мат. наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 223 л.
- 3 Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений / Л. А. Ротт. – М., 1979. -280 с.